ダイオネクス テクニカル リビュー

TR014YY-0081

DIONEX TECHNICAL REVIEW

200006
200305R
200611

イオンクロマトグラフィーにおける前処理について

【はじめに】

イオンクロマトグラフィー（以下 IC と略す）では一般に、水溶液試料に含まれるイオン成分を測定します。このため、試料が固体や気体の場合には前処理操作によって試料を水溶液にする必要があります。また、試料溶液中に測定を妨害する成分やカラムを劣化させる成分が存在する場合は、これらの除去操作をおこなう必要もあります。

ここでは、前処理をおこなう際の注意点、前処理の目的、手順、および具体的な方法について説明します。

【前処理の目的と手順】

前処理が不十分であると、1 検体の試料を導入しただけでもカラムが使用できなくなるほど劣化することがあるため、試料に関する情報をできるだけ収集し、カラムを劣化させる成分をあらかじめ除去する必要があります。試料に含まれている成分が不明な場合は、下記のように確認し、必要であれば前処理をおこないます。

まず、試料を透明な容器に入れ、沈殿物や浮遊物の有無と pH を確認し、沈殿物や浮遊物がある場合はろ過します。また、pH が 2 以下あるいは 12 以上の場合は、希釈あるいは中和処理が必要となります。

中性であっても、イオン成分濃度が高い（NaCl のような形態で存在する）試料は希釈を必要とします。イオン濃度は導電率計で測定し、目安として 1000 µS 以上であれば、希釈をします。

試料を密栓できる容器に入れ、振とうしたときに、泡が残る場合は界面活性剤が含まれている可能性があります。この場合は、固相抽出除去します。

ビーカーに入れた溶離液に試料を 1 滴ずつ滴下したときに、沈殿物が生成する、白濁が生じる、油膜ができるなどの変化が起きた場合は、液液抽出または前処理カートリッジなどで除去したのち分析に用います。

表-1 に目的別試料前処理法を、図-1 に前処理のフロー図を示しました。

【前処理の際の注意点】

イオンは空気中や人体（皮膚の表面、呼気）、器具の表面など、さまざまな所に存在しています。このため、前処理操作によってイオン成分が試料中に混入しないよう十分に注意する必要があります。例えば、前処理操作時に手袋を着用したり、前処理に用いる器具類を使用前に超純水で十分に洗浄するなどします。また、ろ過に使用するフィルタや前処理カートリッジなどからもイオンが溶出してくる可能性があるので、あらかじめ超純水で洗浄してから使用します。

前処理によるイオンの混入の有無を確認するために、必ずブランクの測定をおこなってください。通常ブランクには試料と同様に処理した純水を用います。

希釈や抽出に用いる純水にイオンが含まれていると測定結果に大きく影響するので、純水は比抵抗値が 18 MΩ 以上（JIS の K0557 における A2 から A4 グレード）のものを使用してください。なお、この資料で単に純水と書いているものは、このグレードに相当します。

表-1 目的別の前処理一覧

目　　的		前 処 理 法	参照項
カラムやサプレッサの劣化防止		希釈、ろ過、限外ろ過、液液抽出、遠心分離 (除去が必要な成分:油、タンパク、高分子成分、不溶性成分、有機溶媒の一部)	3.1,3.3～3.6
マトリックスの影響を緩和		希釈、固相抽出、遠心分離、中和	3.1,3.5,3.6
水溶液化	気体試料	吸収液への吸収、純水に溶解、フィルタ捕集	1.1
	固体試料	液液抽出、純水に抽出	2.1～2.5
定量可能な濃度に調整		希釈、濃縮	3.1,3.2

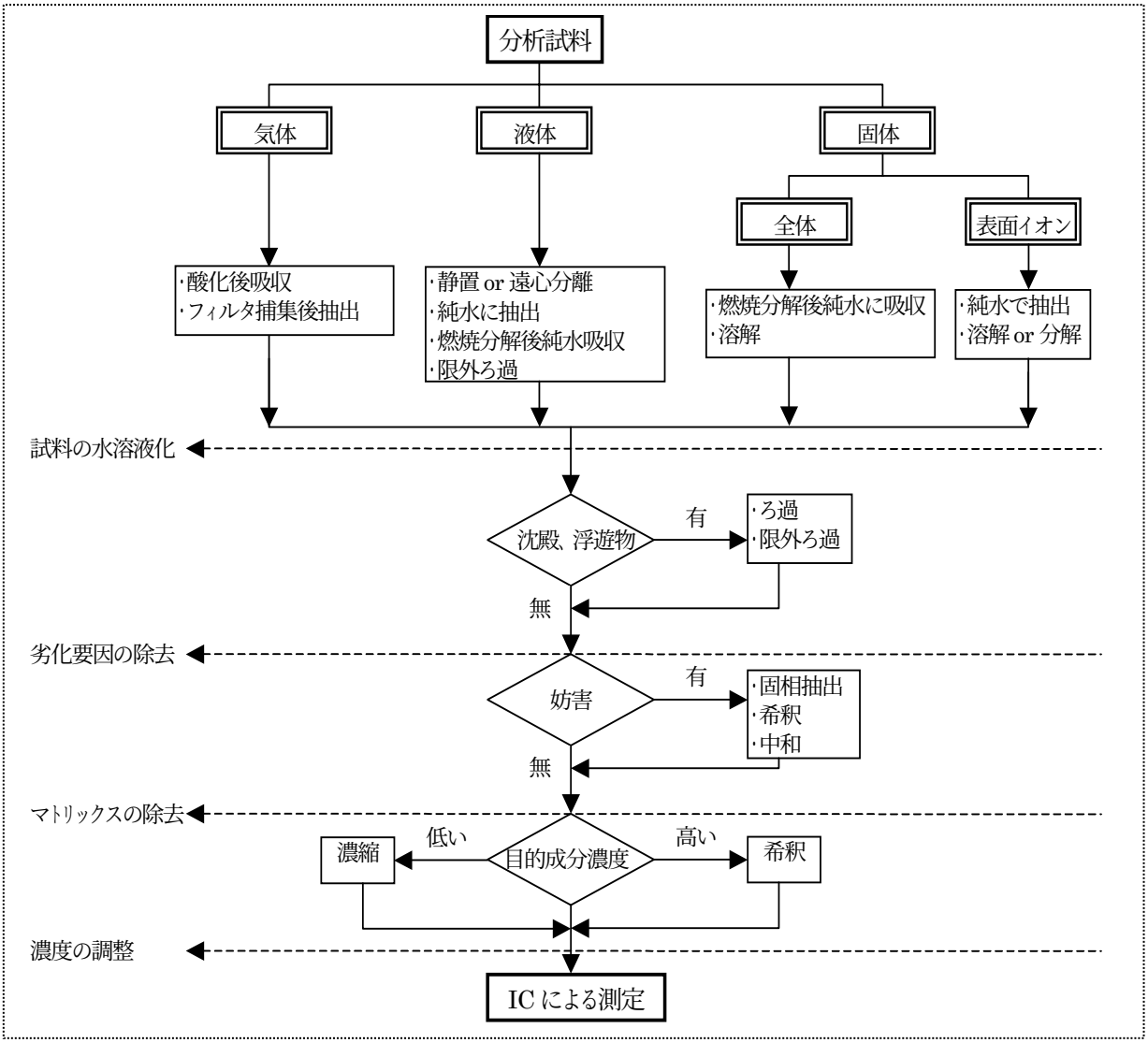

図-1 前処理のフロー図

【前処理の具体的な方法】

1.試料が気体の場合

1.1 吸収液への吸収

気体試料に含まれる成分を液体に吸収させる方法です。吸収用の器具として、バブラやインピンジャ、拡散スクラバ、デニューダなどが用いられます。吸収液には、純水あるいは希薄な酸やアルカリ溶液を用います。

・対象試料例—自動車排ガス、工場排ガス、(JIS K0103 参照)、室内雰囲気、クリーンルーム内雰囲気

図 2 に室内雰囲気中の陰イオン測定例を示します。

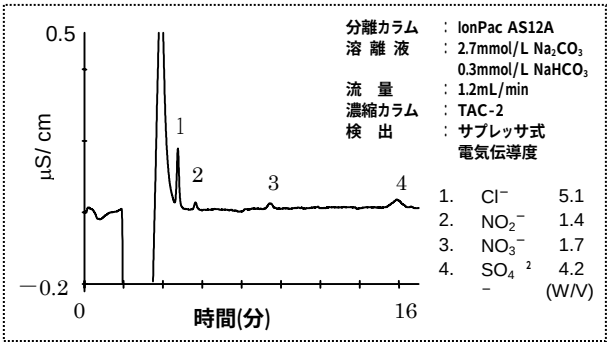

図 2.室内雰囲気中の陰イオン測定例

1.2 フィルタ捕集やガーゼへの吸着

気体試料を薬液含浸フィルタやガーゼに通してイオン成分を吸着させます。吸着させた成分を純水などで抽出し測定に用います。

フィルタやガーゼは、イオン成分が汚染している場合があるので、十分に洗浄してから用います。

・対象試料例—汚染大気、粉塵、エアロゾル、霧

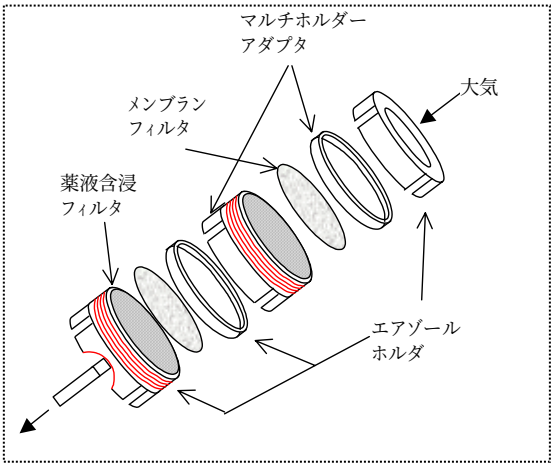

図 3 捕集フィルタの例

2.試料が固体の場合

2.1 純水に溶解

試料が水溶性の場合は純水に溶解させます。固体試料を溶解する場合は、濃度計算の際に重量／容積から重量／重量に換算することになるので、溶解処理時の試料重量／溶解液の容積を正確に記録しておきます。

・対象試料例—粉末試薬、水溶性の粉体、ゲル

2.2 有機溶媒に溶解後、液液抽出

試料が水溶性でなく有機溶媒に溶ける場合は、いったん有機溶媒に溶解した後、後述「3.6 液液抽出と遠心分離」の手順により液液抽出し、水層を測定試料とします。

この場合の注意点も「3.6」に準じますが、抽出用の純水を加えたときに試料が析出することがあるので、抽出効率の低下にも注意が必要です。

・対象試料例—高分子材、顔料

2.3 純水による抽出

非水溶性の固体試料表面に付着しているイオン成分を測定する場合は、十分に洗浄したポリエチレンの袋に試料と純水を入れて密封し、加温または超音波抽出をします。ポリエチレンの袋の代わりに、テフロンで内部表面をコーティングした容器を用いる場合もあります。抽出液中のイオン成分濃度が低い場合は濃縮注入法を併用します。

注意点として、抽出用の純水に含まれる不純物イオンの濃度や、抽出に用いる容器の汚染の有無をあらかじめ確認しておくことが必要です。また、抽出に超音波を用いた場合、NO_2^-やNO_3^-が生成されるという報告があるので、このような場合は温水抽出をおこなうとよいでしょう。

・対象試料例—高分子材、電子部品、非溶解性物質

2.4 含水試料の粉砕処理と抽出

試料が水分を含んでいる場合、純水を加え乳鉢などですりつぶして均質化します。その後、遠心分離機やカートリッジフィルタなどで固形成分を取り除きます。凍結乾燥した後、粉砕し純水などに抽出する場合もあります。

含水試料をすりつぶして処理する場合、試料が均一になるように留意しなければなりません。また、使用する純水や容器にはイオン成分による汚染がないことを確認する必要があります。

図 4 にハムに含まれる硝酸と亜硝酸の測定例を示します。

・対象試料例—植物（野菜、果物を含む）

生体組織(食用肉魚貝類を含む)

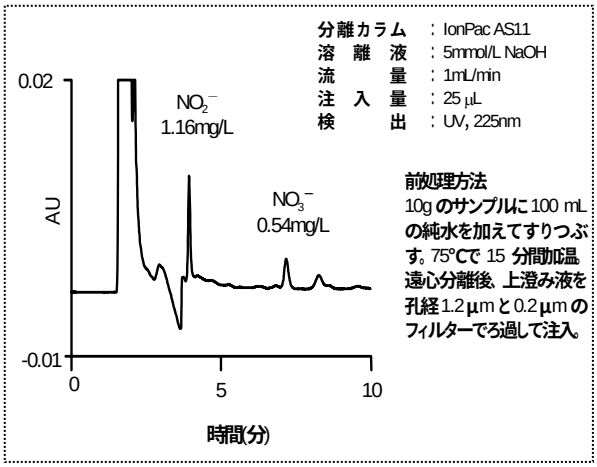

図 4 ハムに含まれる硝酸と亜硝酸の測定

2.5 燃焼分解

試料を燃焼装置などで分解し、燃焼ガスを吸収液に捕集します。

･対象試料例—高分子材

3.試料が液体の場合

3.1 純水希釈

試料中の測定成分の濃度が高い（定量上限を超えている）ときには、希釈をする必要があります。測定成分の濃度が適正でも、ﾏﾄﾘｯｸｽの濃度が高い場合には希釈が必要です。これは、高濃度のﾏﾄﾘｯｸｽによってカラム内のｲｵﾝ交換能が一時的に低下するためです。

近接して溶出するピークの分離を改善したい場合にも希釈は有効です。

試料を純水で希釈する場合、純水に含まれる不純物ｲｵﾝの濃度は、たとえわずかでも測定結果に大きな影響を及ぼすため、注意が必要です。また希釈操作中のｲｵﾝ成分の混入にも十分に注意します。

･対象試料例—混酸の組成分析、強酸、強ｱﾙｶﾘ

3.2 濃縮導入法

試料中の測定対象成分が極低濃度である場合（数～数十 μg/L 以下）は、濃縮導入法を用います。 図 5 に μg/L レベルの標準液の濃縮分析例を示します。詳細は、当社技術資料「TR013-0078」をご参照ください。

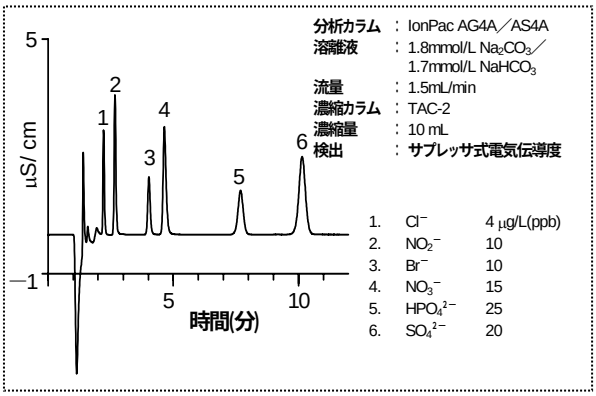

図5 μg/L レベルの標準液の濃縮分析例

3.3 ろ過

試料中に不溶性物質が存在する場合は、カラムの保護のため、メンブランフィルタなどでろ過をします。ろ過膜にはいろいろな種類がありますが、PTFE 製で孔径が 0.22 から 0.45 μm の使い捨てタイプがよく利用されています。

フィルタのろ過膜や内部壁面にはイオン成分が吸着している可能性があるため、使用前に純水洗浄をします。

･対象試料例—雨水、河川水、排水、培養液

3.4 限外ろ過

試料中のタンパクをはじめとする高分子成分は、カラムの保護を目的として、限外ろ過フィルタを用いて除去します。限外ろ過は、一般的なろ過膜では除去できない成分に対して有効です。タンパクの多くは 7 万ダルトンより大きいので、1～4 万ダルトンの分画能力を持つものが有用とされています。

限外ろ過フィルタも、ろ過膜や内部壁面にはイオン成分が吸着しているため、使用前に純水洗浄をします。膜の材質によっては pH 適用範囲が狭いものがあるので、限外ろ過膜の基本材質と特徴をよく調べてください。

･対象試料例—生体成分液、牛乳

3.5 固相抽出（前処理ｶｰﾄﾘｯｼﾞ処理）

測定を妨害する成分やカラムを劣化させる成分は、前処理ｶｰﾄﾘｯｼﾞで選択的に除去することができます。例えば、強ｱﾙｶﾘ性試料を陽ｲｵﾝ交換樹脂充填ｶｰﾄﾘｯｼﾞでろ過すると、陽ｲｵﾝ成分が除去できるため、妨害なく陰ｲｵﾝを測定することができます。表-2 にﾀﾞｲｵﾈｸｽ製前処理ｶｰﾄﾘｯｼﾞを示します。

表-2 ダイオネクス製前処理カートリッジ

名称	除去できる成分
OnGuard II P	フェノール, アゾ化合物など
OnGuard II RP	界面活性剤, 芳香族カルボン酸など
OnGuard II A	陰イオン
OnGuard II H	アルカリ土類金属, 遷移金属
OnGuard II Ag	ハロゲン (Cl^-, Br^-, I^-)
OnGuard II Ba	硫酸

前処理カートリッジを使用する場合、充填剤や内部壁面にはイオン成分が吸着しているため、使用前に純水洗浄をします。充填剤によっては、純水による洗浄だけでなく、有機溶媒を用いたコンディショニングを必要とするものもあります。前処理カートリッジは、充填剤と試料中成分の相互作用によって特定成分を選択的に吸着します。このため、試料を通液するときの流速が速ければ十分に除去ができないことがあるので、注意しなければなりません。詳しくは OnGuard II の取扱説明書をご参照ください。

･対象試料例―強酸溶液、強アルカリ溶液、生体液、植物汁、界面活性剤、油、高分子成分、色素など

3.6 液液抽出と遠心分離

試料が非水溶性である場合は、純水や希薄な酸またはアルカリ溶液を加えて振とうし、測定目的イオンを水層側に抽出します。振とう後、試料を静置して非水層と水層に分離し、水層部を測定に用います。

液液抽出の際に用いる純水がイオン成分によって汚染されていると、正確な測定ができません。操作時に用いる器具類や雰囲気からの試料汚染にも留意する必要があります。

遠心分離は生体液をはじめ粘性の高い試料の分離を促進させるためにも有効です。手順としては、試料を遠心分離機にかけて分離し、上澄み液を測定します。

試料が生体液などの場合には、ビニール手袋などを使用して皮膚や粘膜に直接触れないように注意します。

･対象試料例―生体液、培養液、非水系溶媒、溶剤

4.その他

4.1 インライン－カラム処理

試料中の除去対象成分を、インジェクタの後に接続した前処理カラムにトラップさせる方法です。測定対象イオンは前処理カラムを通過して分離カラムに流れますが、除去対象成分は前処理カラムに残ります。前処理カラムをインラインで使用するため、試料汚染などの心配がありません。また、前処理カラムをバルブに接続し、定期的にバルブを切り替えて前処理カラムを洗浄することにより、自動化ができるという利点があります。

試料中のマトリックスが干渉することによって、測定対象成分が前処理カラムに残ることがあるので、標準添加法を用いて測定目的成分の回収率を確認します。

･対象試料例―水溶性色素

4.2 オンライン－自動中和処理

強酸または強アルカリ性の試料は、純水希釈でも十分に中和できないため、中和処理が必須となります。自動中和前処理装置を用いると、非常に簡便で測定精度の高い分析が可能です。

この方法では、純水中の不純物を除去するトラップカラムを使用しているので、トラップカラムの能力が低下していないかを定期的に確認しておく必要があります。また、試料によっては測定対象成分の濃度に開きがあるため、内部標準法を用いることを推奨します。詳しくは当社技術資料「AR027-0077」をご参照ください。

･対象試料例―アミン添加冷却水、レジスト除去液、高純度強アルカリ･強酸化学薬品

【参考ダイオネクス技術資料】

資料番号	題　名
TR013-0078:	濃縮導入法を利用した極低濃度成分の測定
AR027-0077:	高濃度モノエタノールアミン中の無機陰イオンおよび有機酸の分析

日本ダイオネクス株式会社
URL http://www.dionex.co.jp

□本　　社 〒532-0011 大阪市淀川区西中島6-3-14 DNX新大阪ビル
TEL(06)6885-1213 FAX(06)6885-1215
□東 京 支 社 〒116-0014 東京都荒川区東日暮里5-17-9 イマス日暮里ビル
TEL(03)5850-6080 FAX(03)5850-6085
□名古屋営業所 〒450-0002 名古屋市中村区名駅3-16-3 名駅アイサンビル
TEL(052)571-8581 FAX(052)571-8582
□大阪営業部 〒532-0011 大阪市淀川区西中島6-3-14 DNX新大阪ビル
TEL(06)6885-1335 FAX(06)6885-1215
□九州営業所 〒812-0038 福岡市博多区祇園町1-28 シグマ博多ビル
TEL(092)271-4436 FAX(092)262-0737

電子署名者：Jun Kato
DN: CN = Jun Kato, C = JP, L = Yodogawa-ku Osaka-city, S = Osaka, O = Nippon Dionex k.k.
理由：この文書の承認者
場所：大阪市淀川区西中島6-3-14
日付：2007.08.25 11:53:20 +09'00'